METHOD FOR TREATING METALLIC SURFACES

Patent number:

WO9829580

Publication date:

1998-07-09

Inventor:

ADLER HANS-JUERGEN P (DE); BRAM CHRISTIAN (DE); FESER RALF (DE); JAEHNE EVELIN (DE); JUNG

CHRISTIAN (DE); MAEGE IRIS (DE); RUDOLPH JUERGEN (DE); SEBRALLA LARS (DE); STRATMANN

MARTIN (DE)

Applicant:

METALLGESELLSCHAFT AG (DE);; ADLER HANS JUERGEN P (DE);; BRAM CHRISTIAN (DE);; FESER

RALF (DE);; JAEHNE EVELIN (DE);; JUNG CHRISTIAN (DE);; MAEGE IRIS (DE);; RUDOLPH JUERGEN (DE);; SEBRALLA LARS (DE);; STRATMANN MARTIN (DE)

Classification:

- international:

C23C22/78

- european:

C23C22/48; C23C22/58; C23C22/68

Application number: WO1997EP07100 19971218 Priority number(s): DE19961054642 19961228

Also published as:

見 EP0948666 (A1) 見 US6436475 (B1)

因 DE19654642 (A1) 因 CA2275729 (A1) 因 EP0948666 (B1)

more >>

Cited documents:

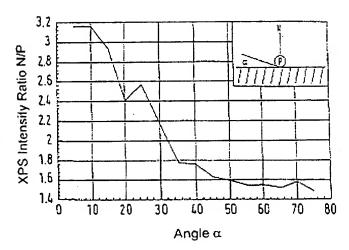
DE3137525 US5059258 DE4133102

DE2614234

Report a data error here

Abstract of WO9829580

The invention relates to a method for treating metallic surfaces consisting of zinc, magnesium or aluminium or of the alloys of zinc, magnesium or aluminium, to which lacquer, coatings of plastic material, paint, sealants or adhesives are applied after treatment. The treatment of the metallic surfaces takes place at between 10 DEG C and 100 DEG C by immersion, spraying or rolling with an aqueous solution. The solution has a pH of between 2 and 13 and contains one or more compounds of the type XYZ at a concentration of between 10<-5> and 1 mol/l. Y is an organic group containing between 2 and 50 C atoms and has a straight-chain structure. X is a COOH, HSO3, HSO4, (OH)2PO, (OH)2PO2, (OH) (OR') PO or (OH) (OR') PO2 group. Z is a OH, SH, NH2, NHR', CN, CH=CH2, OCN, epoxy, CH2=CR"-COO, acrylamide, COOH, (OH)2PO, (OH)2PO2, (OH) (OR') PO or (OH) (OR') PO2 group. R' is an alkyl group with between 1 and 4 C atoms. R" is an H atom or an alkyl group with between 1 and 4 C atoms. Groups X and Z are each bonded to group Y in their final positions.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/29580

C23C 22/78

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

9. Juli 1998 (09.07.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/07100

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. Dezember 1997

(18.12.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 54 642.7

28. Dezember 1996 (28.12.96) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MET-**AKTIENGESELLSCHAFT** ALLGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ADLER, Hans-Jürgen, P. [DE/DE]; Tannenweg 32, D-01795 Pirma (DE). BRAM, Christian [DE/DE]; Gablonzer Strasse 25, D-91207 Lauf (DE), FESER, Ralf [DE/DE]; Am Südenberg 74, D-58644 Iserlohn (DE). JÄHNE, Evelin [DE/DE]; Rostocker Strasse 13, D-01109 Dresden (DE). JUNG, Christian [DE/DE]; Campingstrasse 87, D-91056 Erlangen (DE). MÄGE, Iris [DE/DE]; Böttgerstrasse 23, D-01129 Dresden (DE). RUDOLPH, Jürgen [DE/DE]; Rieslingstrasse 3a, D-67591 Mörstadt (DE). SEBRALLA, Lars [DE/DE]; Vogelsbergstrasse 7, D-63486 Bruchköbel (DE). STRATMANN,

Martin [DE/DE]; Erlachweg 9, D-91077 Neukirchen-Brand (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: METALLGESELLSCHAFT AK-TIENGESELLSCHAFT: Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, JP, KR, MX, NO, SG, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR TREATING METALLIC SURFACES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG METALLISCHER OBERFLÄCHEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for treating metallic surfaces consisting of zinc, magnesium or aluminium or of the alloys of zinc, magnesium or aluminium, to which lacquer, coatings of plastic material, paint, sealants or adhesives are applied after treatment. The treatment of the metallic surfaces takes place at between 10 °C and 100 °C by immersion, spraying or rolling with an aqueous solution. The solution has a pH of between 2 and 13 and contains one or more compounds of the type XYZ at a concentration of between 10-5 and 1 mol/l. Y is an organic group containing between 2 and 50 C atoms and has a straight-chain structure. X is a COOH, HSO₃, HSO₄, (OH)₂PO, (OH)₂PO₂, (OH) (OR') PO or (OH) (OR') PO₂ group. Z is a OH, SH, NH₂, NHR', CN, CH=CH₂, OCN, epoxy, CH₂=CR''-COO, acrylamide, COOH, (OH)2PO, (OH)2PO2, (OH) (OR') PO or (OH) (OR') PO2 group. R' is an alkyl group with between 1 and 4 C atoms. R" is an H atom or an alkyl group with between 1 and 4 C atoms. Groups X and Z are each bonded to group Y in their final positions.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen und auf die nach der Behandlung Lacke, Kunststoffschichten, Anstriche, Dichtungsmassen oder Klebstoffe aufgebracht werden. Die Behandlung der metallischen Oberflächen erfolgt bei 10 bis 100 °C durch Tauchen, Spritzen oder Walzen mit einer wäßrigen Lösung. Die Lösung hat einen pH-Wert von 2 bis 13 und enthält eine oder mehrere Verbindungen des Typs XYZ in einer Konzentration von 10⁻⁵ bis 1 mol/l. Y ist eine organische Gruppe, die 2 bis 50 C-Atome enthält sowie eine geradkettige Struktur hat. X ist eine COOH-, HSO₃-, HSO₄-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH) (OR') PO- oder (OH) (OR') PO2- Gruppe. Z ist eine OH-, SH-, NH2-, NHR'-, CN-, CH=CH2-, OCN-, Epoxy-, CH2=CR''-COO-, Acrylsäureamid-, COOH-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH) (OR') PO- oder (OH) (OR') PO₂- Gruppe. R' ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. R" ist ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. Die Gruppen X und Z sind an die Gruppe Y jeweils in deren Endstellung gebunden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Słowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vo
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
СМ	Kamerun		Котеа	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen und auf die nach der Behandlung Lacke, Kunststoffschichten, Anstriche, Dichtungsmassen oder Klebstoffe aufgebracht werden.

Es ist bekannt, daß die Korrosion von polymerbeschichteten, metallischen Oberflächen auf elektrochemische Reaktionen an der Phasengrenze Metall / Polymer zurückzuführen ist. Bei vielen in der Technik angewendeten Beschichtungsverfahren werden daher Metalloberflächen vor dem Auftragen einer Lack- oder Kunststoffschicht mit einer anorganischen Konversionsschicht (z.B. Zinkphosphat) überzogen. Durch Konversionsbehandlung mittels schichtbildender Phosphatierung oder Chromatierung wird die metallische Oberfläche passiviert und für die sich meist

2

anschließende Beschichtung mit einem Lack oder mit einem Kunststoff vorbereitet.

Die Konversionsbehandlung von Aluminiumoberflächen erfolgt auch heute noch durch Gelbchromatierung, wobei eine saure Chromatlösung mit einem pH-Wert von 1 bis 2 verwendet wird, durch die sich auf dem Aluminium eine Schutzschicht ausbildet. Die Schutzschicht besteht aus einem unlöslichen

Aluminium-Chrom-(III)-Mischoxid und bewirkt die hohe Passivität der Oberfläche gegen Korrosion. Der in der Oxidschicht deponierte Restgehalt unverbrauchter Chromationen bewirkt zusätzlich einen Selbstheilungseffekt bei einer beschädigten Lack- oder Kunststoffbeschichtung. Die Gelbchromatierung von Aluminiumoberflächen hat allerdings den Nachteil, daß sie gegenüber einer Lack- und Kunststoffschicht nur unzureichende haftungsvermittelnde Eigenschaften aufweist. Es kommt hinzu, daß Chromationen aus freibewitterten Schichten in nachteiliger Weise ausgewaschen werden.

Als Alternative zur Chromatierung wurde ein Verfahren entwickelt, daß mit Zirkonsalzen, Fluoriden, Phosphaten und organischen Polymeren (z.B. Polyacrylate und Polyvinylalkohole) arbeitet. Mit diesem Verfahren werden

3

auf Aluminiumoberflächen Schichten gebildet, die dem Substrat einen gewissen Korrosionsschutz und ein recht gutes Haftungsvermögen für Lack- und Kunststoffbeschichtungen verleihen. Allerdings ist der erzielte Korrosionsschutz nicht immer befriedigend.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, metallische Oberflächen aus Zink, Magnesium, Aluminium und deren Legierungen durch Behandlung mit organischen Substanzen für das Aufbringen von Lack- und Kunststoffbeschichtungen optimal auszurüsten.

So ist aus der DE-A 31 37 525 ein Verfahren zur Korrosionshemmung in einem wässrigen System bekannt, bei dem das wässrige System wenigstens ein wasserlösliches anorganisches Nitrit und wenigstens eine organische Diphosphonsäure oder wenigstens ein Salz der Diphosphonsäure enthält. Die Diphosphonsäure liegt im wässrigen System mit einer Konzentration von 0,1 bis 20 ppm vor. Mit dem bekannten wässrigen System sollen insbesondere Korrosionsprobleme in Kühlsystemen vermieden werden. Im wässrigen System sind besonders die Hydroxyethylidendiphosphonsäure und deren anorganische Salze bevorzugt.

4

Aus der EP-A 0 012 909 ist bekannt, daß Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren und deren Salze eine ausgeprägte korrosionsinhibierende Wirkung haben und als Korrosionsinhibitoren verwendet werden können. Zur Korrosionsinhibition können sie einzeln. untereinander kombiniert oder zusammen mit anderen bekannten Korrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Die Verbindungen werden zur Korrosionsinhibition im allgemeinen wässrigen, wässrig-alkoholischen, alkoholischen und/oder ölhaltigen Medien zugesetzt. Beispielsweise können sie als Korrosionsinhibitoren in Wärmeträgern von Kühl- oder Heizkreisläufen, Kühlschmierstoffen, Mineralölen oder Sparbeizen eingesetzt werden. Durch Zusatz der Verbindungen und/oder deren Salzen zu den genannten Medien oder Kreislaufflüssigkeiten wird die Korrosion von Metallen, insbesondere von Kupfer und dessen Legierungen, verhindert. Die Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren enthalten eine Phosphonsäuregruppe, einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, bivalenten, ggf. substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen und einen substituierten Benzimidazolrest, wobei der geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffrest und der Benzimidazolrest über die Position 2 des Benzimidazolrestes miteinander verknüpft sind.

5

Aus der US-A 4 351 675 ist eine wäßrige Lösung zur Behandlung von Zink, Zinklegierungen oder Cadmium bekannt, die Salpetersäure, ein Oxidationsmittel (H₂O₂, Nitrat, Nitrit, Chlorat) und eine Diphosphonsäure enthält, wobei die beiden Phosphonsäuregruppen über ein Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind, das außerdem eine OH-Gruppe und einen Alkylyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweist.

Schließlich ist aus der US-A 5 059 258 ein Verfahren bekannt, bei dem zunächst auf einem Aluminiumsubstrat bei einem pH-Wert von 2 bis 14 eine Schicht aus Aluminiumhydroxid erzeugt wird und bei dem danach auf der Aluminiumhydroxidschicht durch Behandlung mit einer organischen Phosphinsäure oder einer organischen Phosphonsäure eine weitere Schicht abgeschieden wird. Der organische Rest der Phosphin- und Phosphonsäure enthält jeweils 1 bis 10 organische Gruppen und 1 bis 30 C-Atome. Im Molekül der organischen Phosphin- und Phosphonsäuren sind 1 bis 10 Phosphin- und Phosphonsäure-Gruppen enthalten. Zur Erzeugung der Hydroxidschicht wird eine wäßrige Lösung verwendet, in der Amine, Aminalkohole, Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate oder Ammoniak enthalten sind.

6

Zur Erzeugung der zweiten Schicht wird eine Lösung verwendet, in der die Phosphin- und Phosphonsäuren in einer Konzentration von 0,001 mol/l bis zur Sättigungskonzentration vorliegen und die als Lösungsmittel Wasser, einen Alkohol oder ein organisches Lösungsmittel enthält. Die Phosphin- und Phosphonsäuren enthalten als organische Gruppen beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, organische Säuren, Aldehyde, Ketone, Amine, Amide, Thioamide, Imide, Lactame, Aniline, Piperidine, Pyridine, Kohlehydrate, Ester, Lactone, Ether, Alkene, Alkohole, Nitrile, Oxime, Silikone, Harnstoffe, Thioharnstoffe, perfluorierte organische Gruppen, Silane und Kombinationen dieser Gruppen. Die zweite Schicht soll auf dem Substrat insbesondere als guter Haftvermittler für Lack- und Kunststoffbeschichtungen sowie für Anstriche wirken.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, gemäß dem metallische Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen, behandelt werden, um den metallischen Oberflächen insbesondere ein gutes Haftungsvermögen für Lacke, Kunststoffschichten, Anstriche, Dichtungsmassen und

7

Klebstoffe zu verleihen und die metallischen Oberflächen gegen Korrosion zu schützen.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die metallischen Oberflächen bei 10 bis 100°C durch Tauchen, Spritzen oder Walzen mit einer wäßrigen Lösung behandelt werden, die einen pH-Wert von 2 bis 13 hat und 10⁻⁵ bis 1 mol/l einer oder mehrerer Verbindungen des Typs XYZ enthält, wobei Y eine organische Gruppe ist, die 2 bis 50 C-Atome enthält sowie eine geradkettige Struktur hat, wobei X eine $COOH^{-}$, HSO_{3}^{-} , HSO_{4}^{-} , $(OH)_{2}$ PO_{-}^{-} , $(OH)_{2}$ PO_{2}^{-} , $(OH)_{3}$ (OR^{+}) PO_{-}^{-} oder (OH) (OR') PO2 - Gruppe ist, wobei Z eine OH-, SH-, NH_2 -, NHR' -, CN -, CH = CH_2 -, OCN -, Epoxy -, CH_2 = CR'' - COO -, Acrylsäureamid-, COOH-, (OH), PO-, (OH), PO, -, (OH) (OR') PO- oder (OH) (OR') PO₂ -Gruppe ist und wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, wobei R" ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, und wobei die Gruppen X und Z an die Gruppe Y jeweils in deren Endstellung gebunden sind.

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht auf der Fähigkeit der Verbindungen XYZ, sich spontan zu organisieren und auf metallischen Oberflächen sehr dünne, geschlossene Filme auszubilden, wobei insbesondere eine Orientierung der sauren Gruppen in

Richtung der metallischen Oberfläche erfolgt und zwischen den auf der metallischen Oberfläche befindlichen Hydroxylgruppen sowie den sauren Gruppen der Verbindung XYZ eine chemische Bindung entsteht. Die Struktur der Verbindungen XYZ wurde erfindungsgemäß so gewählt, daß sich sowohl eine reaktive Anbindung des dünnen Films an die Metalloberfläche als auch an die Matrix von Lacken, Kunststoffbeschichtungen, Anstrichen, Dichtungsmassen und Klebstoffen ergibt. Die geradkettige organische Gruppe Y wirkt als "Abstandhalter" zwischen den Gruppen X und Z; sie verleiht der Verbindung XYZ quasi die Eigenschaften eines Tensids, da die organische Gruppe Y hydrophobe Eigenschaften aufweist. Die Gruppe Z verleiht der beschichteten Oberfläche eine gute Benetzbarkeit und Reaktivität gegenüber Lacken, Kunststoffbeschichtungen, Anstrichen, Dichtungsmassen und Klebstoffen. Wenn auf die dünnen Filme Lacke, Kunststoffbeschichtungen, Anstriche, Dichtungsmassen und Klebstoffe aufgebracht werden, bleiben die vorteilhaften Eigenschaften der dünnen Filme auch unter der Einwirkung korrosiver Medien erhalten, so daß die metallischen Oberflächen gegen Korrosion geschützt sind. Die reaktive Gruppe Z sollte insbesondere auf die einzelnen Lacke abgestimmt sein.

9

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß in der wäßrigen Lösung 0,1 bis 50 % des Wassers durch einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Aceton, durch Dioxan oder durch Tetrahydrofuran ersetzt sind. Diese organischen Lösungsmittel bewirken eine höhere Löslichkeit der Verbindungen XYZ, bei denen es sich in der Regel um größere Moleküle handelt, deren Löslichkeit in reinem Wasser nicht sehr hoch ist. Andererseits enthält die Lösung immer eine große Menge an Wasser, so daß auch bei Anwesenheit organischer Lösungsmittel noch von einem wäßrigen System gesprochen werden kann.

Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn die wäßrige Lösung eine oder mehrere Verbindungen des Typs XYZ in einer Konzentration enthält, die im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration liegt. Die kritische Mizellbildungskonzentration cmc ist eine für das jeweilige Tensid charakteristische Konzentration, bei der die Aggregation der Tensidmoleküle zu Mizellen einsetzt. Die Aggregation ist reversibel. Unterhalb der cmc, d. h. beim Verdünnen der Lösungen, zerfallen die Mizellen wieder in monomere Tensidmoleküle. Der Zahlenwert der cmc hängt für jedes Tensid von seiner Konstitution sowie von äußeren Parametern, wie Ionenstärke, Temperatur und Konzentration von Additiven, ab. Als Methoden zur Bestimmung der cmc eignen sich u.

a. Oberflächenspannungsmessungen. Dabei wird mit Hilfe der Ring- oder Plattenmethode die Oberflächenspannung δ einer Tensidlösung in Abhängigkeit von ihrer Konzentration c bei konstanter Temperatur bestimmt. Die cmc erkennt man als Knickpunkt in der Meßkurve δ = f (lg c). Beispiele zur Bestimmung der cmc verschiedener Tenside finden sich in "Die Tenside" Hrsg. v. Kosswig und Stache, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1993.

Nach der Erfindung hat es sich besonders bewährt, wenn die wäßrige Lösung einen Entschäumer und/oder einen Lösungsvermittler jeweils in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% enthält. Der Entschäumer erleichtert die Handhabung der erfindungsgemäßen Lösung, die aufgrund der Tensideigenschaften der Verbindungen XYZ zur Schaumbildung neigt. Der Lösungsvermittler begrenzt in vorteilhafter Weise die Verwendung organischer Lösungsmittel und begünstigt die Verwendung von reinem Wasser. Sowohl als Entschäumer als auch als Lösungsvermittler können beispielsweise Aminoalkohole verwendet werden.

Nach der Erfindung hat es sich in einigen Fällen bewährt, wenn die Verbindungen des Typs XYZ in der wäßrigen Lösung als Salze vorliegen. Die Salze sind in der Regel besser löslich als die Verbindungen selbst,

und außerdem sind die gelösten Salze sehr stabil, so daß die Handhabung der erfindungsgemäßen Lösung durch die Verwendung der Salze der Verbindungen XYZ verbessert wird. In der Praxis werden insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze eingesetzt.

Gemäß der Erfindung ist Y eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, oder eine unverzweigte, geradkettige Gruppe, die aus 1 bis 4 aromatischen, in p-Stellung verbundenen C₆H₄-Kernen besteht, oder eine Gruppe, die aus einem oder zwei unverzweigten, geradkettigen Alkylresten mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen sowie aus 1 bis 4 aromatischen, in p-Stellung verbundenen C₆H₄-Kernen besteht. Alle erfindungsgemäßen Gruppen Y sind also durch eine geradkettige, unverzweigte Molekülstruktur gekennzeichnet, die bestens geeignet ist, als "Abstandhalter" zwischen den Gruppen X und Z zu wirken. Die Gruppen Y können also erfindungsgemäß folgende Struktur haben:

12

- a) $X (CH_2)_m Z; m = 2 bis 20$
- b) $X (C_6H_4)_n Z$; n = 1 bis 4
- c) $X-(CH_2)_o-(C_6H_4)_p-(CH_2)_q$; o=0 bis 12, p=1 bis 4, q=0 bis 12, o oder q ungleich 0.

Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn Y eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 10 bis 12 C-Atomen oder eine p-CH2-C4H6-CH2-Gruppe oder eine p, p'- C₆H₄-C₆H₄-Gruppe ist. Diese Gruppen Y verleihen den erfindungsgemäßen Verbindungen XYZ sehr gute haftvermittelnde Eigenschaften für Lacke und andere organische Beschichtungen. Ferner ist es besonders vorteilhaft, wenn X eine (OH),PO2- oder (OH) (OR') PO2-Gruppe ist und wenn Z eine (OH) 2PO2-, (OH) (OR') PO_2 -, OH-, SH-, NHR'-, $CH=CH_2$ - oder CH2=CR"-COO-Gruppe ist. Verbindungen des Typs XYZ, die mit den vorgenannten Gruppen X und Z ausgestattet sind, haben ebenfalls gute haftvermittelnde Eigenschaften für Lacke und Kunststoffbeschichtungen und gehen darüber hinaus mit den metallischen Oberflächen eine feste chemische Bindung ein.

Wäßrige Lösungen, welche die nachfolgend genannten Verbindungen des Typs XYZ enthalten, haben sehr gute haftvermittelnde und korrosionshemmende Eigenschaften: 1-Phosphonsäure-12-mercaptododecan,

- 1-Phosphonsäure-12-(N-ethylamino)dodecan,
- 1-Phosphonsäure-12-Dodecen, p-Xylylendiphosphonsäure,
- 1,10-Decandiphosphonsäure, 1,12-Dodecandiphosphonsäure,
- 1-Phosphorsäure-12-Hydroxvdodecan,
- 1-Phosphorsäure-12 (N-ethylamino) dodecan,
- 1-Phosphorsäure-12-mercaptododecan,
- 1,10-Decandiphosphorsäure, 1,12-Dodecandiphosphorsäure,
- p, p'-Biphenyldiphosphorsäure,
- 1-Phosphorsäure-12-Acryloyldodecan. Diese Verbindungen gehen mit den metallischen Oberflächen über die Phosphon- und Phosphorsäure-Gruppe eine Bindung ein und wirken sowohl durch ihre aliphatische bzw. aromatische Gruppe als auch durch ihre funktionelle Gruppe Z als Haftvermittler gegenüber den verschiedenen organischen Bestandteilen der Lacke, der Kunststoffbeschichtungen, der Anstriche, der Dichtungsmassen und der Klebstoffe.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die wäßrige Lösung durch das an sich bekannte Tauchen, Spritzen oder Walzen bei 10 bis 100°C auf die metallischen Oberflächen aufgebracht wird, wobei die Tauchzeit 5 Sekunden bis 20 Minuten, die Spritzzeit 5 Sekunden bis 15 Minuten und die Walzzeit 2 bis 120 Sekunden beträgt. Es hat sich gezeigt, daß auf den metallischen Oberflächen ein dünner Film entsteht, wenn die wäßrige Lösung durch Tauchen, Spritzen oder Walzen

14

aufgebracht wird, wobei eine Spülung der behandelten metallischen Oberflächen nicht unbedingt erforderlich ist, aber vorteilhaft sein kann.

Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die metallischen Oberflächen vor dem Aufbringen der wäßrigen Lösung alkalisch und/oder sauer gebeizt sowie danach mit Wasser gespült werden. Das verwendete Wasser kann entsalzt oder nicht entsalzt sein. Die aus Zink, Magnesium, Aluminium und deren Legierungen bestehenden metallischen Oberflächen sind stets von oxidischen Schichten bedeckt und zusätzlich durch die oberflächliche Adsorption von Kohlendioxid, Wasser und/oder Kohlenwasserstoffen kontaminiert. Diese kontaminierten Deckschichten sind nicht in der Lage, Lacke, Kunststoffbeschichtungen, Anstriche, Dichtungsmassen und Klebstoffe dauerhaft zu binden und einen langfristigen Korrosionsschutz zu gewährleisten. Daher werden die metallischen Oberflächen in der erfindungsgemäßen Weise vor der Behandlung mit der wäßrigen Lösung gereinigt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die metallischen Oberflächen, auf welche die wäßrige Lösung durch Tauchen oder Spritzen aufgebracht wurde, danach mit Wasser gespült und gegebenenfalls im Stickstoff- oder Luftstrom getrocknet werden, wobei die

Temperatur des Stickstoff- oder Luftstroms 15 bis 150°C beträgt. Durch das Spülen und Trocknen wird die Ausbildung des dünnen Films auf den metallischen Oberflächen nicht behindert. Das zum Spülen verwendete Wasser kann entsalzt oder nicht entsalzt sein.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen eingesetzt wird, auf die anschließend ein kathodischer oder anodischer Elektrotauchlack, ein Pulverlack, ein Coil-Coating-Lack, ein lösungsmittelarmer High-Solid-Lack oder ein mit Wasser verdünnter Lack aufgebracht wird. Bei allen Lackierverfahren hat sich die Vorbehandlung der metallischen Oberflächen mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung besonders bewährt.

Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand meherer Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

Verfahren

Als Substrat werden Bleche verwendet, die aus der Legierung AlMg1 bestehen.

16

a) Tauchverfahren

Zunächst werden die Bleche bei Raumtemperatur während 3 Minuten in eine alkalische Beizlösung getaucht, die 32 g/l NaOH und 8 g/l Na₂CO₃ enthält. Anschließend wird mit entsalztem Wasser gespült. Danach werden die alkalisch gebeizten Bleche während 3 Minuten bei 40°C in eine saure Beizlösung getaucht, die 10 g/l H₂ SO₄ und 33 g/l H₂ O₂ enthält. Anschließend wird mit entsalztem Wasser gespült. Schließlich werden die gebeizten Bleche bei 40°C während 3 Minuten in die erfindungsgemäße wässrige Lösung getaucht, welche die erfindungsgemäße Verbindung XYZ in einer Konzentration von ca. 10°3 mol/l enthält. Anschließend erfolgt eine Spülung mit entsalztem Wasser und eine Trocknung bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom.

b) Spritzverfahren

Die Bleche werden zunächst bei 65°C während 10 Sekunden mit einer alkalischen Beizlösung besprüht, die 10 g/l Bonder V338M® enthält. Anschließend werden die Bleche durch Besprühen mit Wasser gespült. Danach werden die alkalisch gebeizten Bleche bei 50°C während 30 Sekunden mit einer sauren Beizlösung besprüht, die 16 g/l Bonder V450M® enthält. Anschließend werden die gebeizten Bleche durch Besprühen mit entsalztem Wasser gespült.

Schließlich werden die Bleche mit der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung bei 40°C während 30 Sekunden besprüht. Es folgt eine Spülung mit entsalztem Wasser und eine Trocknung im Luftstrom bei Raumtemperatur. Die erfindungsgemäße Verbindung XYZ liegt in der wässrigen Lösung in einer Konzentration von ca. 10⁻³ mol/l vor. (® eingetragene Marke der Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main, DE)

- C) Walzverfahren (Rollcoating)

 Zunächst werden die Bleche entsprechend dem

 Spritzverfahren alkalisch und sauer gebeizt sowie

 gespült. Anschließend wird die erfindungsgemäße wässrige

 Lösung auf die Bleche während zwei Sekunden bei

 Raumtemperatur aufgewalzt, wobei die Walze mit 25

 U/Minute gefahren wird. In der erfindungsgemäßen

 wässrigen Lösung liegt die Verbindung XYZ in einer

 Konzentration von ca. 10⁻³ mol/l vor. Nach dem Aufwalzen

 der wässrigen Lösung werden die Bleche im Umluftofen bei

 105°C getrocknet.
- d) Verbindungen des Typs XYZ
 Zur Durchführung der Verfahrensvarianten wurden u. a.
 wässrige Lösungen verwendet, die folgende Verbindungen
 XYZ enthielten:

- 1-Phosphonsäure-12-(N-ethylamino)-dodecan
- 1-Phosphorsäure-12-Hydroxydodecan
- p-Xylylendiphosphonsäure
- 1,12-Dodecandiphosphonsäure

e) Lackierverfahren

Die mit der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung behandelten Bleche wurden nach verschiedenen Verfahren lackiert. Es wurde sowohl ein kathodischer Elektrotauchlack als auch ein Pulverlack als auch ein Polyesterlack verwendet. Der Elektrotauchlack wurde bei einer Spannung von ca. 250 Volt auf den Blechen elektrolytisch abgeschieden und anschließend während 22 Minuten bei 180°C getrocknet. Der Pulverlack wurde auf die Bleche durch elektrostatisches Sprühen aufgebracht und anschließend bei 200°C während 10 Minuten getrocknet. Das Polyesterlack-System bestand aus einem Primer und einem Decklack. Beide Komponenten wurden auf die Bleche durch Rakeln aufgebracht. Der Primer hatte eine Schichtdicke von 5 μ m, während der Decklack eine Schichtdicke von 25 μ m aufwies. Die Einbrenntemperaturen betrugen für den Primer 216°C und für den Decklack 241°C.

Beispiel 2:

Prüfungsergebnisse

In der nachfolgenden Tabelle sind die Prüfungsergebnisse enthalten, die bei Verwendung unterschiedlicher erfindungsgemäßer Substanzen gemessen wurden. Die Substanzen lagen in den erfindungsgemäßen Lösungen in einer Konzentration von ca. 10⁻³ mol/l vor. Der mit Essigsäure verstärkte Salzsprühtest ESS zeigt, daß die erfindungsgemäß hergestellten dünnen Filme einen sehr guten Unterwanderungsschutz gegenüber den Vergleichsblechen gewährleisten; von den Vergleichsblechen ist nur das chromatierte Blech ausreichend gegen Korrosion geschützt. Der T-Bend-Test, der unter der To-Bedingung durchgeführt wurde, sowie der Gitterschnitt mit Erichsentiefung zeigen, daß die Lackhaftung auf den erfindungsgemäß behandelten Blechen besser ist als auf den Vergleichsblechen. Insgesamt sind also die mit der Erfindung erzielten Ergebnisse überraschend gut, da sie dem mit der Chromatierung erzielten Ergebnis bezüglich der Korrosionsbeständigkeit gleichwertig und bezüglich der Lackhaftung deutlich überlegen sind.

20

Durch winkelabhängige

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (ARXPS) wurde die Orientierung der Moleküle der Verbindungen des Typs XYZ bestimmt. Durch die sehr begrenzte Ausdringtiefe der charakteristischen Photoelektronen ermöglicht die winkelaufgelöste Röntgenphotoelektrospektroskopie in Abhängigkeit vom Winkel α eine unterschiedliche Informationstiefe der Spektraldaten. So liegt die Informationstiefe bei kleinen Winkeln im Bereich von ca. 1 nm und bei größeren Winkeln im Bereich bis ca. 10 nm. Dies erlaubt es, die Orientierung der Moleküle zu bestimmen. Diese Methode ist zum Beispiel in der Veröffentlichung von Briggs, Practical Surface Analysis, 1990, Wiley & Sons, Chichester, beschrieben. Figur 1 zeigt das Röntgenphotoelektronenspektrum des 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)-dodecans auf der Legierung AlMg1, in dem das XPS-Intensitätsverhältnis N/P in Abhängigkeit vom Winkel α dargestellt ist, wobei N die Intensität des N1s-Peaks der Aminogruppe und P der P2s-Peak der Phosphorsäuregruppe ist und wobei die Abkürzung XPS für den Begriff Röntgenphotoelektronenspektroskopie steht. Das Spektrum beweist, daß die Phosphorsäuregruppe an die Metalloberfläche anbindet und die Aminogruppe von der Metalloberfläche abgewandt ist.

21

<u>Tabelle</u>

Verbin- dung	T-Bend-Test (TO) Abgeplatzte Fläche nach LPV 75 [%]	ESS-Test nach DIN 50021 ESS Unterwande rung	Gitterschnitt mit Erichsentiefung nach ISO 1520	Filiform-Test nach DIN 65472 [mm]
ADPS	1	< 1	0	·
AUDS	10	1	0	
HDLS	10	1	0	
XDPS	20	< 1		< 1
HDPS	· 10	< 1		< 1
DDPS	0	< 1	o	< 1 ⁻
Vergleichs blech				
0	100	8	О .	5
G	85	4	5	4
P.	10	3	1	< 1
С	25	< 1	2	< 1

22

Erläuterungen zur Tabelle

ADPS $C_2 H_5 NH - (CH_2)_{12} - PO(OH)_2$ $AUDS = NH_2 - (CH_2)_{10} - COOH$ HDLS = OH- (CH₂) 11 -COOH XDPS = $(OH)_2 PO-CH_2 -C_6 H_4 -CH_2 -PO (OH)_2$ $HDPS = (OH)_2 PO_2 - (CH_2)_{12} - OH$ DDPS = $(OH)_2 PO - (CH_2)_{12} - PO (OH)_2$ 0 AlMg1 Originalblech G = AlMg1, alkalisch/sauer gebeizt = AlMg1, phosphatiert P C = AlMg1, chromatiert LPV = Labor-Prüf-Vorschriften, betriebsintern

23

Patentansprüche

Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen, 1. die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen und auf die nach der Behandlung Lacke, Kunststoffschichten, Anstriche, Dichtungsmassen oder Klebstoffe aufgebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Oberflächen bei 10 bis 100°C durch Tauchen, Spritzen oder Walzen mit einer wäßrigen Lösung behandelt werden, die einen pH-Wert von 2 bis 13 hat und 10-5 bis 1 mol/l einer oder mehrerer Verbindungen des Typs XYZ enthält, wobei eine organische Gruppe ist, die 2 bis 50 C-Atome enthält sowie eine geradkettige Struktur hat, wobei eine COOH-, HSO, -, HSO₄-, (OH)₂ PO-, (OH)₂PO₂-, (OH) (OR') PO- oder (OH) (OR') PO2- Gruppe ist, wobei eine OH-, SH-, NH_2 -, NHR' -, CN -, CH = CH_2 -, OCN -, Epoxy -, CH_2 = CR"-COO-, Acrylsaureamid-, COOH-, (OH), PO-, (OH), PO, -, (OH) (OR') PO- oder (OH) (OR') PO2- Gruppe ist, wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, wobei R" ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, und wobei die Gruppen X wod Z am die - Gruppe V jeweils fin deren Endstellung gebunden sind ...

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der wäßrigen Lösung 0,1 bis 50 % des Wassers durch einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Aceton, durch Dioxan oder durch Tetrahydrofuran ersetzt sind.
- 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung eine oder mehrere Verbindungen des Typs XYZ in einer Konzentration enthält, die im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration liegt.
- 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung einen Entschäumer und/oder einen Lösungsvermittler jeweils in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% enthält.
- 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen des Typs XYZ in der wäßrigen Lösung als Salze vorliegen.

- 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Y eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, oder eine unverzweigte, geradkettige, aus 1 bis 4 aromatischen, in p-Stellung verbundenen C₆H₄-Kernen bestehende Gruppe oder eine aus 1 oder 2 unverzweigten geradkettigen Alkylresten mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen sowie 1 bis 4 aromatischen, in p-Stellung verbundenen C₆H₄-Kernen bestehende Gruppe ist.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Y eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 10 bis 12 C-Atomen oder eine p-CH₂-C₆H₄-CH₂-Gruppe oder eine p,p'-C₆H₄-C₆H₄-Gruppe ist.
- 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß X eine (OH)₂PO₂- oder (OH) (OR') PO₂-Gruppe ist.
- 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Z eine (OH)₂PO₂-, (OH) (OR') PO₂-, OH-, SH-, NHR'-, CH=CH₂- oder CH₂=CR"-COO-Gruppe ist.

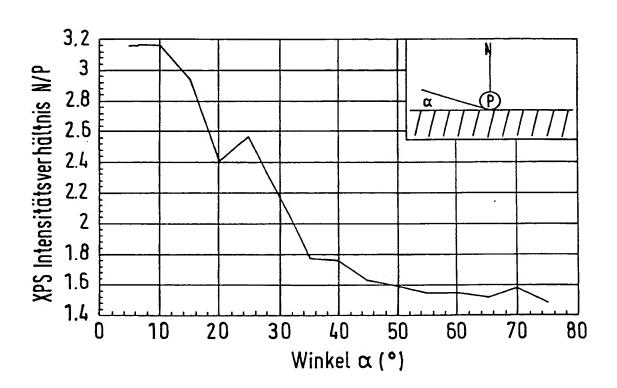
26

- 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung als Verbindungen des Typs XYZ
 - 1-Phosphonsäure-12-mercaptododecan,
 - 1-Phosphonsäure-12-(N-ethylamino)-dodecan,
 - 1-Phosphonsäure-12-dodecen,
 - p-Xylylendiphosphonsäure,
 - 1,10-Decandiphosphonsäure,
 - 1,12-Dodecandiphosphonsäure,
 - 1-Phosphorsäure-12-Hydroydodecan,
 - 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)dodecan,
 - 1-Phosphorsäure-12-dodecen, 1-Phosphorsäure-
 - 12-mercaptododecan, 1,10-Decandiphosphorsäure,
 - 1,12-Dodecandiphosphorsäure,
 - p,p'-Biphenyldiphosphorsäure,
 - 1-Phosphorsäure-12-acrylododecan enthält.
- 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Tauchzeit 5 Sekunden bis 20 Minuten, die Spritzzeit 5 Sekunden bis 15 Minuten und die Walzzeit 2 bis 120 Sekunden beträgt.

- 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Oberflächen vor dem Aufbringen der wäßrigen Lösung alkalisch und/oder sauer gebeizt sowie danach mit Wasser gespült werden.
- 13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Oberflächen, auf welche die wäßrige Lösung durch Tauchen oder Spritzen aufgebracht wurde, danach mit Wasser gespült und gegebenenfalls im Stickstoff- oder Luftstrom getrocknet werden, wobei die Temperatur des Stickstoff- oder Luftstroms 15 bis 150°C beträgt.

1/1

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/07100

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6: C23C 22/78 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6: C23C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Category* Y DE 3137525 A1 (DEARBORN CHEM. LTD.) 1 - 1324 June 1982 (24.06.82), whole document (cited in the description). US 5059258 A (WEFERS et al.), 22 October 1991 (22.10.91) 1-13 whole document (cited in the description). Y DE 4133102 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG), 1-13 08 April 1993 (08.04.93), whole document. DE 2614234 AT (METACLGESELLSCHAFT AG), 1-13 20 October 1977 (20.10.77), whole document. See patent family annex. Y Further documents are listed in the continuation of Box C. later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered the principle or theory underlying the invention to be of particular relevance document of particular relevance; the claimed invention cannot be "E" earlier document but published on or after the international filing date considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other being obvious to a person skilled in the art document published prior to the international filing date but later than "&" document member of the same patent family the priority date claimed Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 20 May 1998 (20.05.98) 05 June 1998 (05.06.98) Authorized officer Name and mailing address of the ISA/ **EUROPEAN PATENT OFFICE** Facsimile No. Telephone No.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat cs Aktenzeichen PCT/EP 97/07100

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C 23 C 22/78					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPKO					
B. RECHI	ERCHIERTE GEBIETE				
	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)				
С	23 C				
Recherchie	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchie	erten Gebiete fallen			
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank) und evil.	verwendete Suchbegnife)			
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden	Teile Betr. Anspruch Nr.			
Y	DE 3137525 A1 (DEARBORN CHEM. LTD.) 24. Juni 1982 (24.06.82), ganzes Dokument (in der Beschreibung genannt).	1-13			
Y	US 5059258 A (WEFERS et al.) 22. Oktober 1991 (22.10.91), ganzes Dokument (in der Beschreibung genannt).	1-13			
Y	DE 4133102 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG) 08. April 1993 (08.04.93), ganzes Dokument.	1-13			
	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen				
"A" Veröffer aber nic "E" älteres I Anmele "L" Veröffer scheiner anderer soll ode ausgefü "O" Veröffer eine Be- "P" Veröffer dem be-	chulichung, die den allgemeinen Stand der Technik desiniert, icht als besonders bedeutsam anzuschen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum verössenstlicht worden ist Indichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhast erst zu lassen, oder durch die das Verössenstlichungsdatum einer in im Recherchenbencht genannten Verössenstlichung belegt werden verößenstlichung von beson kann nicht als auf ersinder werden, wenn die Verössenstlichung, die sich auf eine mündliche Ossenstang, einstelnung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht einstelnung, die sanspruchten Prioritätsdatum verössenstlichungsdatum, aber nach ersinderischer Tätigkeit bei erstücktion verden, wenn die Verössenstlichung, wenn die Verössenstlichung von beson kann nicht als auf ersinder werden, wenn die Verössenstlichung, die servenden, wenn die Verössenstlichung, die see Verössenstlichung, die Mitganspruchten Prioritätsdatum.	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätiskeit beruhend betrachtet werden.			
		06.98			
Name und Po	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL · 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	ter .			

Art *	HLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.	
A	DE 2614234 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG) 20. Oktober 1977 (20.10.77), ganzes Dokument.	1-13	

ANHANG

ANNEX

ANNEXE

zum internationalen Recherchen-bericht über die internationale Patentanzeldung Nr.

to the International Search Report to the International Patent Application No.

au rapport de recherche inter-national relatif à la demande de brevet international n°

PCT/EP 97/07100 SAE 184957

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Diese Angaben dienen nur zur Unternationalen and erfolgen ohne Bewähr.

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Office is in no way liable for these particulars which are given merely for the purpose of information.

La presente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents de brevets cités dans le rapport de recherche international visée ci-dessus. Les reseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsibilité de l'Office.

angeführtes Patent (in seal Document (erchenbericht 5 Patentdokussent docusent cited rch report de brevet cité oport de recherche	Datus der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Datum der Patentfamilie Veröffentlichung Patent family Publication member(s) date Member(s) de la Date de famille de brevets publication
DE Ai	3137525	24-06-82	01 11000000000000000000000000000000000
US A	5059258	22-10-91	US A 5132181 21-07-92
DE Ai	4133102	08-04-93	keine – none – rien
DE Ai	2614234	20-10-77	15343477 A1 1534340 A1 1534340 A1 15324627 A1 15324627 A1 162 16327 A1 162 16327 A1 162 16327 A1 162 16327 A1 162 16327 BBR A1 16444465 BBR A2 16444465 BBR A2 16444465 BBR A2 16444465 BBR A2 16444465 BBR A2 16444465 BBR A3 16444665 BBR A3 16444665 BBR A3 1644665 BBR A3 1644665 BBR A3 1644665 BBR A3 1644665 BBR A3 1644665 BBR A4 164665 BBR A5 16466 BBR A6 16466 BBR A